ÜBER DIE

BILDUNG VON INDAZOLEN

AUS

BROMIERTEN O-METHYLIERTEN AMINEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JOSEPH BUTTERLIN

AUS

NIEDERBURNHAUPT i. Els.

University Library
APR 5 1905
Stanford

MÜLHAUSEN i. E.
BUCHDRUCKEREI J. BRINKMANN
1904

ÜBER DIE

BILDUNG VON INDAZOLEN

AUS

BROMIERTEN O-METHYLIERTEN AMINEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JOSEPH BUTTERLIN

AUS

NIEDERBURNHAUPT i. Els.

MÜLHAUSEN i. E.
BUCHDRUCKEREI J. BRINKMANN
1904

Meinen lieben Eltern

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Nachfolgende Untersuchungen wurden im Laboratorium der städtischen Chemieschule zu Mülhausen im Elsass auf Veranlassung und unter Leitung des

Herrn Direktor Dr E. Noelting

ausgeführt.

An dieser Stelle erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Teilnahme, die er mir während meiner ganzen Studienzeit bewiesen, und für die wertvollen Ratschläge, durch die er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/uberdiebildungvo0000jose

Allgemeiner Teil.

Durch Verkochen des diazotierten m-Nitro-o-Toluidins erhielten Nœlting, Witt und Grandmougin neben dem Nitroxylenol das Nitroindazol. Im Laufe der Jahre sind an der städtischen Chemieschule zu Mülhausen unter der Leitung des Herrn Direktor Dr E. Nœlting eine Reihe nitrieter Basen mit orthoständiger Methylgruppe zur Amidogruppe unter den verschiedensten Bedingungen auf Indazolbildung untersucht worden.

Die aus diesen Arbeiten hervorgegangenen Resultate finden sich nebst genauer Literaturangabe zusammenfassend in der Dissertation von H. K. Holzach beschrieben.

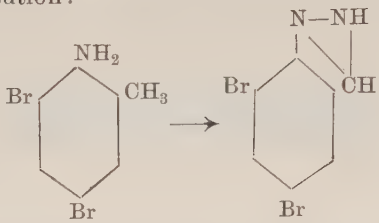
Mit der Untersuchung bromierter Toluidine und Xylidine, sowie bromierter Nitrotoluidine und Xylidine beschäftigten sich hauptsächlich Gurwitsch, Epstein und Braun. Unter den Bedingungen, unter denen sie arbeiteten, waren jedoch die Ausbeuten an Indazol meist schlechte.

Wir haben nun das Studium der bromierten Basen wieder aufgenommen, zum Teil die früher ausgeführten Versuche wiederholt und im Allgemeinen ihre Richtigkeit nur bestätigen können. Der Hauptzweck dieser Arbeit war jedoch die Untersuchung der diazotierten Basen in Eisessiglösung, da die Zersetzung der Diazolösung in Bezug auf Indazolbildung im Allgemeinen günstiger verläuft als in mineralsaurer, neutraler oder essigsaurer Lösung.

Nach dieser Methode ist es uns wirklich gelungen, die Indazole der Bromxylidine und der Bromnitroxylidine mit mehr oder weniger guter Ausbeute zu erhalten.

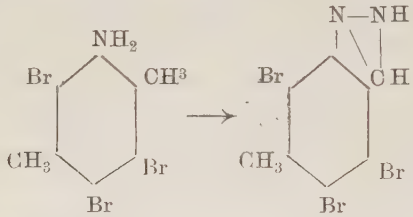
Das erste Bromindazol, das in grösserer Menge erhalten

wurde, ist das von Gurwitsch aus dem Dibrom-o-Toluidin beistehender Konstitution:



erhaltene.

Einige Jahre später hat Schwyzer durch Diazotieren und Verkochen des Tribrom-p-Xylidins in schwefelsaurer Lösung das entsprechende Tribrommethylindazol mit fast quantitativer Ausbeute erhalten.



Wie aus den verschiedenen Arbeiten hervorgeht, zeigen sich bei der Verkochung in mineralsaurer, neutraler oder essigsaurer Lösung in Bezug auf Indazolausbeute kaum Unterschiede, weshalb wir bei unserer Untersuchung neben der Verkochung in Eisessig nur die mineralsaure Verkochung berücksichtigt haben.

Die Regelmässigkeit der Indazolausbeuten je nach der Stellung des Bromatoms finden wir wieder wie bei den nitrierten Basen. Das Bromatom begünstigt jedoch die Indazolbildung in weit schwächerem Masse wie die Nitrogruppe.

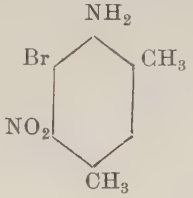
In mineralsaurer Lösung geben sowohl mono als auch dibromierte Basen in vielen Fällen kein Indazol oder nur Spuren. Es bildet sich als Hauptprodukt das Phenol neben roten bis braunen Körpern, die wahrscheinlich Oxyazokörper sind. Im Falle des p-Brom-o-Xylidin konnte der sich bildende Körper aus Aceton in schönen, roten Blättchen erhalten werden, aber in zu geringer Menge, um analysiert werden zu können.

In Eisessig verkocht hängt die Indazolausbeute wie schon gesagt von der Stellung des Bromatoms ab.

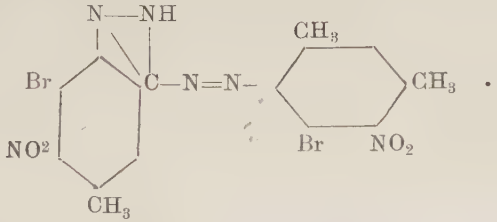
Am wenigsten begünstigend ist die p-Stellung, günstiger die m-Stellung und am günstigsten wirkt das orthoständige Bromatom zur Amidogruppe, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht.

Es ist oft die Phenolausbeute eine sehr gute, in manchen Fällen eine bessere wie bei der Verkochung in mineralsaurer Lösung.

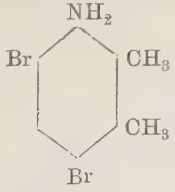
Häufig ist auch die Bildung brauner Azokörper bemerkt worden. Im Falle des o-Brom-m-Nitro-m-Xylidin

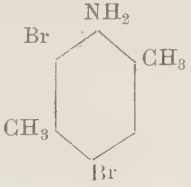


ist der sich bildende Körper genau untersucht worden. Die Analysen stimmen genau auf ein Azoindazol, das wahrscheinlich diese Konstitution hat:



Beträchtlich erhöht wird die Indazolausbeute beim Eintritt eines zweiten Bromatoms. Sowohl das Dibrom-o-Xylidin als auch das Dibrom-p-Xylidin beistehender Formel





geben 100 % Indazol.

Bei dem Tribrom-p-Xylidin hat Schwyzer, wie schon erwähnt, selbst in schwefelsaurer Lösung gute Ausbeute an Indazol erhalten.

Eigenschaften der Bromindazole.

Die Bromindazole sind farblose Körper. Sie sind mit Wasserdampf schwer oder gar nicht flüchtig. Die Monobromindazole sind in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisieren daraus in schönen weissen Nädelchen. Die höher bromierten Indazole sind selbst in warmem Wasser fast unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Als Krystallisationsmittel wird nebst Wasser am besten Alkohol oder Benzol verwendet.

Wie bei den Nitroindazolen haben wir bei den Bromindazolen Regelmässigkeiten in den Schmelzpunkten. Indazole mit o-ständigem Bromatom zum Stickstoff des Indazolkerns haben einen niedrigeren Schmelzpunkt als solche mit m-ständigem Bromatom, am höchsten ist der Schmelzpunkt bei p-ständigem Bromatom. Beim Eintritt weiterer Bromatome in den Benzolkern erhöht sich der Schmelzpunkt beträchtlich.

Mit Säuren bilden die Bromindazole schön krystallisierte Salze, die weit beständiger sind als diejenigen der Nitroindazole. Während erstere noch aus ziemlich verdünnter Salzsäure herauskrystallisieren, kann man letztere nur erhalten, wenn man in die Benzollösung eines Nitroindazols trockenes Salzsäuregas einleitet.

Die Salze der Bromindazole enthalten auf ein Molekül Indazol ein Molekül Salzsäure. Im Falle des B-2-Methyl-6-Bromindazol ist das Salz analysiert worden.

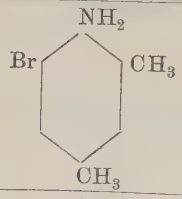
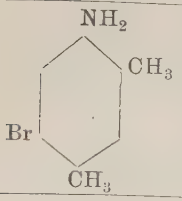
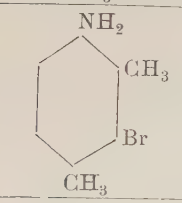
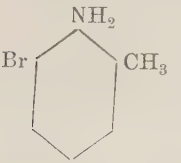
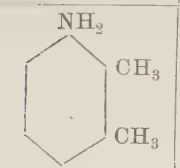
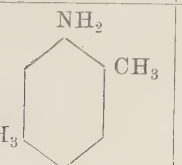
0,245 gr gaben 0,1418 gr Chlorsilber.

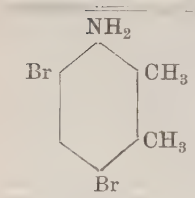
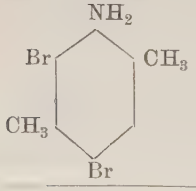
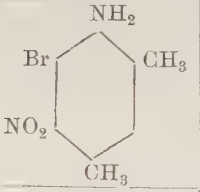
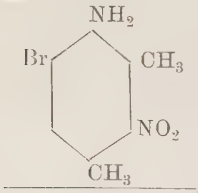
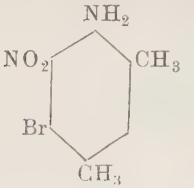
Ber. % Cl = 14,17 Gef. 14,16.

Man kann die Salzsäure auch sehr schön durch Tietrieren bestimmen.

Für 0,200 gr S. wurden 0,8 cm^3 $\frac{1}{1}$ N. Alkali gebraucht, entsprechend 14,4 % Salzsäure.

Die sauren Eigenschaften der Nitroindazole finden wir bei den Bromindazolen nicht, sie sind in Alkalien unlöslich. Eine Uebersicht des bis jetzt Gesagten giebt uns folgende Tabelle:

Formel:	F. P. der Base	F. P. Ind.	F. P. Phenol	Schwefelsaure Verkochung		Eisessig-Verkochung	
				Phenol	Indazol	Phenol	Indazol
	48°	144°	+ 5° S. P. 231°	96 bis 98%	Spuren	Spuren. ziemliche Mengen brauner Schmiere	40 %
	99 bis 100°	172 bis 173°	72°	90 bis 91%	Spuren	60 % Rest brauner Oxyazo-körper	9—10 % Rest brauner Oxyazo-körper
	48°	186°	68°	90 %	Spuren	50 %	9—10 %
	56 bis 57°	123°	—	96 bis 98 %	—	geringe Mengen	30 %
	34 bis 35°	200°	93°	80 % Brauner Azo-körper	— Brauner Azo-körper	70 %	6—7 %
	98°	173°	87°	97 bis 98 %	—	80 %	5—6 %

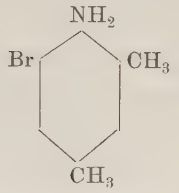
Formel:	F. P. der Base	F. P. Ind.	F. P. Phenol	Schwefelsaure Verkochung		Eisessig-Verkochung	
				Phenol	Indazol	Phenol	Indazol
	59 bis 60°	196 bis 197°	73°	90 %	Spuren	—	100 %
	65°	213°	81°	100 %	—	—	100 %
	66 bis 67°	255 bis 256°	—	33 %	7,9 %	Spuren	40 %
	66 bis 67°	207°	—	36 %	9 %	Spuren	40 %
	103°	197°	—	29 %	9 %	—	49 %

Spezieller Teil.

Gruppe der Mono-Bromxylidine.

Monobrommetaxylidine.

Verhalten des diazotierten o-Brom-m-Xylidin.



F. P. 48°

Das o-Brom-m-Xylidin vom F. P. 48° wurde nach Thesmar [1]) erhalten durch Bromieren sowohl des m-Xylidin in Eisessiglösung, als auch seines Sulfates in wässeriger Lösung. Nach beiden Methoden bekommt man meist ein bräunliches Produkt, das durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Kochen mit etwas Tierkohle und nachheriges Fällen mit Ammoniak schön weiss erhalten wird.

a) Verhalten beim Verkochen in minerals. Lösung.

1. Versuch. 1 gr der Base wurde in 25 gr Wasser und 15 gr Schwefelsäure gelöst und mit 2,5 cm³ $\frac{2}{1}$ N Nitritlösung diazotiert. Zu der Diazolösung wurden noch 100 cm³ Wasser gefügt und unter Auffangen des entwickelten Stickstoffs verkocht. Nach einigem Kochen färbt sich die Lösung gelbbraun, und es entsteht eine schwache Trübung.

[1]) Dissertation S. 42.

Der entwickelte Stickstoff betrug bei 19° und 750 mm 121 cm³, entsprechend 98 % Phenol.

2. *Versuch.* Ein zweiter Versuch unter genau denselben Bedingungen gab bei 17° und 746 mm 118 cm³ Stickstoff, entsprechend 96 % Phenol.

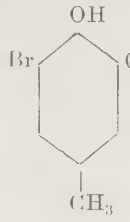
Die Produkte beider Versuche wurden vereinigt und mit Wasserdampf das Xylenol abgetrieben. Im Kolben blieben unwägbare Mengen eines braunen Produktes zurück. Die überstehende Flüssigkeit wurde von diesem heiss abfiltriert; beim Erkalten krystallisierten aus dem Filtrat einige Nädelchen des Indazols aus.

Zur Gewinnung des Phenols wurde ein weiterer Versuch mit 10 gr des o-Bromxylidins ausgeführt. 10 gr des Körpers wurden in 25 gr Schwefelsäure gelöst und unter Rühren mit Wasser verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in Form von kleinen Krystallen aus, die sich mit der theoretischen Menge Nitrit (23,5 cm³ $\frac{2}{1}$ Normal) leicht diazotieren lassen.

Die Diazolösung wird verkocht, wobei sich ein braunes Oel ausscheidet, das mit Wasserdampf destilliert wird. Merkwürdig ist die Beständigkeit der Diazolösung. Selbst bei dreistündigem Kochen unter Einleiten von Wasserdampf war noch unzersetzes Diazosalz nachzuweisen.

Mit Wasserdampf geht ein hellgelbes Oel über, das starken Kresolgeruch zeigt. Dasselbe wird mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers das Bromxylenol destilliert.

Es bildet ein hellgelbes Oel vom S. P. 231°.



S. P. 231°

In den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Bromxylenol leicht löslich. Mit Diazokörpern kuppelt es nicht.

Brombestimmung:

0,4376 gr Substanz gaben 0,4114 Bromsilber
Ber.: 39,80 % Br. Gef.: 39,99 % Br.

b) Untersuchung in Eisessig.

1. Versuch. 2 gr des Bromxylidins wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert. Beim Eintropfen des Nitrits färbt sich die Eisessiglösung dunkelrot. Diese Rotfärbung ist bei allen Basen mit p- ständiger Methylgruppe zur Amidogruppe bemerkt worden. Die rotgefärbte Diazolösung lässt man tropfenweise in 100 cm³ zum Sieden erhitzten Eisessig eintropfen, wobei man eine dunkelgelbe Lösung erhält.

Die drei sich bildenden Körper Indazol, Phenol und unlöslicher Azokörper kann man nach 2 Methoden sehr leicht trennen. Leitet man in die Eisessiglösung Wasserdampf ein, so geht das gebildete Xylenol über. In dem Destillierkolben haben wir den braunen, unlöslichen Azokörper und das in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Indazol. Filtriert man von ersterem ab, so scheidet sich beim Erkalten das Indazol in schönen ganz weissen Nädelchen aus.

Man kann auch ungefähr $^2/_3$ des Eisessigs abdestillieren, den Rückstand in Wasser giessen, alkalisch machen und heiss filtrieren. Auf dem Filter bleibt der unlösliche Azokörper zurück. Beim Erkalten des Filtrats krystallisiert das Indazol aus, das Phenol bleibt in Lösung. Letzteres erhält man dann leicht durch Ansäuern und Abtreiben mit Wasserdampf. Beide Methoden sind bequem für sämtliche monobromierten Basen zu verwenden.

Es wurden von dem unlöslichen Körper 0,6 gr erhalten. Aus der Lösung krystallisierten 0,7 gr Indazol aus; mit Aether wurden noch nach Destillation des in geringen Mengen gebildeten Xylenols 0,1 gr. extrahiert = 40 % Indazol.

2. Versuch. Ein zweiter Versuch mit 10 gr der Base unter denselben Bedingungen gab 5 gr Indazol entsprechend ung. 47 % der Theorie.

3. Versuch. 2 gr der Base wurden in 100 cm³ Eisessig mit der theoretischen Menge $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert und die Diazolösung sich selbst überlassen, wobei der entwickelte Stickstoff aufgefangen wurde. Unter diesen Umständen hat die Indazolausbeute etwas abgenommen und es hat sich etwas mehr unlöslicher Azokörper gebildet.

Interessant ist die verschiedene Beständigkeit der Diazolösungen in Eisessig, wie uns ein Parallelversuch mit diazotiertem m-Brom-m-Xylidin vom F. P. 99—100° zeigt.

2 gr dieses Körpers wurden unter genau denselben Bedingungen diazotiert und der entwickelte Stickstoff aufgefangen.

Diazotiertes o-Brom-m-Xylidin.

Am ersten Tage keine Stickstoffentw. Stickstoffentw. am zweiten Tage begonnen.

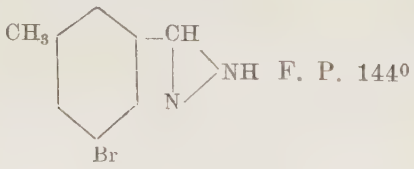
Am achten Tage war die ganze Diazolösung zersetzt.

Diazotiertes m-Brom-m-Xylidin.

Am ersten Tage keine Stickstoffentw. Stickstoffentw. am vierten Tage begonnen.

Am dreizehnten Tage waren noch Spuren Diazosalz nachweisbar.

B-2-Methyl-6-Bromindazol.



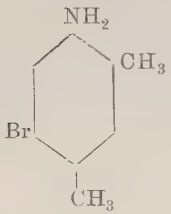
Es bildet schöne weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 144°. In kaltem Wasser ist das Bromindazol fast unlöslich, leicht löslich in heissem, woraus es bequem krystallisiert werden kann. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aether und Aceton.

Analysen:

0,1934 gr Substanz lieferten bei 14,5° und 746 mm 22,3 cm³ Stickstoff.
0,2644 „ „ gaben 0,135 Silber.
0,2078 „ „ lieferten 0,3459 gr CO_2 und 0,0716 gr H_2O.

Ber.:	% N	13,27	Gef.: 13,28
„	% Br	37,91	„ 37,82
„	% C	45,49	„ 45,39
„	% H	3,31	„ 3,84

m-Brom-m-Xylidin.



F. P. 99—100°

Diese Base vom F. P. 99—100° wurde nach Braun[1]) durch Bromieren des Aceto-m-Xylidin und Verseifen des bromierten Acetylderivates erhalten. Zu bemerken ist, dass sich die Bromierung leichter vollzieht in verdünnter Lösung. Man giebt zu dem in Eisessig gelösten Acet-m-Xylidin soviel Wasser, dass gerade eine schwache Trübung entsteht und lässt dann tropfenweise die Lösung von Brom in Eisessig zufliessen.

Die Verseifung des Acetylderivates gelingt am besten mit verdünnter Salzsäure.

Verhalten des diazotierten m-Brom-m-Xylidin.

Die Zersetzung dieses Diazokörpers beim Verkochen in verdünnter mineralsaurer Lösung ist schon eingehend von Braun untersucht worden. (Siehe die Tabellen im allgemeinen Teil).

Ich habe nur die neue Eisessigmethode für diesen Fall untersucht.

[1]) Dissertation S. 58.

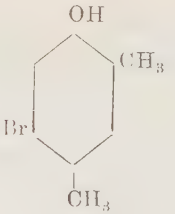
1. Versuch. Es wurden 2 gr. der Base in 100 cm³ Eisessig gelöst und mit 5 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert. Beim Zugeben des Nitrits färbt sich die Lösung hellrot, wird allmählich dunkler, bis sie eine hellviolette Farbe angenommen hat. Die Diazolösung lässt man in 100 cm³ zum Sieden erhitzten Eisessig langsam eintropfen, wobei man eine hellgelbe Lösung erhält. Man kocht einige Zeit auf und destilliert $^2/_3$ des Eisessigs ab. Den Rückstand giesst man in Wasser, macht alkalisch und filtriert heiss. Auf dem Filter bleibt der braune gebildete Azokörper zurück, und beim Erkalten scheidet sich das Indazol (0.15 gr) in weissen Kryställchen vom F. P. 172—173° ab. Das Xylenol wird nach dem Ansäuern mit Wasserdampf übergetrieben (1.5 gr). Der Kolbenrückstand, der noch Indazol enthält, wird mit Aether extrahiert; nach dem Verdunsten des Aethers bleibt 0,1 gr Indazol zurück.

Ausbeute an Indazol 0,25 gr = 15 %.

2. Versuch. Ein zweiter Versuch wurde mit 6 gr der Base in derselben Weise ausgeführt. Erhalten wurden 0,8 gr Indazol und 4 gr Xylenol neben dem unlöslichen braunen Körper. Ausbeute an Xylenol ung. 65 %.

3. Versuch. Die in Eisessig diazotierte Base wurde sich selbst überlassen. Dabei bildet sich bedeutend weniger Xylenol und mehr von dem braunen Azokörper.

Das *m-Brom-m-Xylenol* vom F. P. 72° krystallisiert aus Alkohol

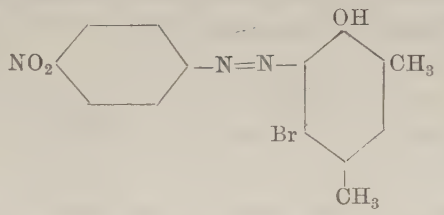


F. P. 72°

in schönen weissen Nädelchen.

Es kuppelt in alkalischer Lösung leicht mit Diazokörpern. Mit m-Brom-m-Xylidin giebt es einen in Alkali fast ganz unlös-

lichen, rotbraunen Körper. Mit p-Nitranilin ist der erhaltene Farbstoff dunkelbraun.



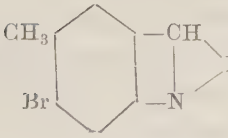
Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem. Krystallisiert aus Eisessig in braunen Nadeln.

Stickstoffbestimmung:

0,1402 gr Substanz lieferten bei 26° und 750 mm 15,2 cm^3 Stickstoff.

Ber.: % N = 12 Gef.: = 11,84

B-2-Methyl-1-Bromindazol.



F. P. 173—174°

Das nach vorigen Angaben erhaltene Indazol schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 173—174°. In heissem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, krystallisiert daraus in weissen Nädelchen. Von den meisten organischen Lösungsmitteln wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen.

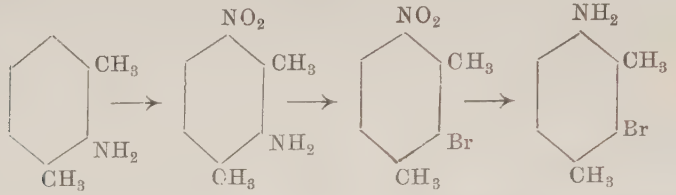
Stickstoffbestimmung:

0,0848 gr Substanz lieferten bei 28° und 746 mm 10,5 cm^3 Stickstoff.

Ber.: % N = 13,27 Gef.: = 13,33

Vic. m-Brom-m-Xylidin.

Das m-Brom-m-Xylidin wurde nach Braun[1]) und Thesmar[2]) nach folgendem Schema erhalten:



10 gr des Nitrats des vic. m-Xylidin wurden fein gepulvert und portionenweise in 100 gr conc. Schwefelsäure, die auf — 10° abgekühlt sind, langsam unter gutem Rühren eingetragen. Nach beendeter Reaktion giesst man auf Eis, neutralisiert mit Ammoniak und krystallisiert aus verd. Alkohol um.

12 gr. des vic. Nitro-m-Xylidin vom F. P. 82° werden in 100 gr Wasser und 40 gr Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Sulfat in kleinen Kryställchen aus, die mit der theoretischen Menge Nitrit leicht diazotiert werden können. Die klare Diazolösung lässt man nun in eine durch Kochen von 25 gr Kupfersulfat, 48 gr Bromkalium, 15 gr Kupfer, 9 gr Schwefelsäure und 140 gr Wasser erhaltene Kupferbromürlösung einfliessen, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad und destilliert mit Wasserdampf, wobei das bei 57 bis 58° schmelzende Bromnitroxylol übergeht.

10 gr des Nitrokörpers werden in Alkohol gelöst und in eine Lösung von 35 gr Chlorzinn in 40 gr conc. Salzsäure eingetragen. Nach beendeter Reaktion verjagt man den Alkohol, wobei das Chlorzinndoppelsalz der Base sich abscheidet. Es wird jetzt mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und das Bromxylidin mit Wasserdampf destilliert.

F. P. 18°.

[1]) Dissertation S. 51—52.

[2]) Dissertation S. 40—41.

a) Verhalten in verdünnt schwefelsaurer Lösung.

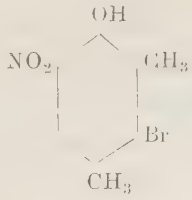
1. Versuch. 1 gr der Base wurde in 30 gr Wasser und 15 gr Schwefelsäure gelöst, abgekühlt und der erhaltene Sulfatbrei durch Zugabe von $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert. Beim Zufliessenlassen der theoretischen Menge Nitrit (2,5 cm^3), war jedoch noch undiazodiertes Sulfat vorhanden, das sich erst bei Zugabe mehrerer Tropfen überschüssigen Nitrits löste. Infolge des zugesetzten Nitritüberschusses konnte beim Verkochen der entwickelte Stickstoff nicht gemessen werden, da sich immer Stickoxyd daneben bildet, das in Kalilauge unlöslich ist, so dass das gebildete Gasvolumen viel zu gross erhalten wird.

2. Versuch. Bei einem zweiten Versuche ist es auch nicht gelungen, das Sulfat mit der theoretischen Menge Nitrit zu diazotieren, weshalb die Ausbeuten durch Trennen und Wägen der Reaktionsprodukte bestimmt worden sind.

Beim Verkochen mit überschüssigem Nitrit scheidet sich am Boden des Kolbens ein braunes Oel aus, das beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt (1,8 gr). Das gebildete Phenol wird mit Wasserdampf abgeblasen (Destillat mit Aether extrahiert: 0,4 gr Xylenol). Der Kolbenrückstand wird von dem braunen Körper filtriert, wobei beim Erkalten des Filtrats Spuren des Indazol in kleinen Kryställchen sich absetzen.

Der mit guter Ausbeute erhaltene rotbraune Körper, krystallisiert aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln, die konstant bei 92° schmelzen.

Der Analyse nach ist es ein Nitrobromxylenol, das wahrscheinlich folgende Konstitution hat, da es sich mit Alkali schön rot färbt.



F. P. 92°

Es ist also durch den Nitritüberschuss beim Erwärmen das gebildete Xylenol nitriert worden.

Stickstoffbestimmung:

0,2211 gr Substanz lieferten bei 21° und 742 mm 11,1 cm³ Stickstoff.

Ber.: % N 5,69 Gef.: 5,57.

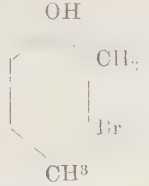
Versuche in Eisessig.

1. Versuch. Es wurden 2 gr. des Bromxylidin in 100 cm³ Eisessig gelöst und nach dem Diazotieren mit 5 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung, wobei sich die Lösung hellgelb und allmählich kirschrot färbte, in 100 cm³ siedenden Eisessig fliessen gelassen. Beim Eintropfen in den kochenden Eisessig entfärbte sich die rote Diazolösung.

Der grösste Teil des Eisessigs wurde abdestilliert, der Rest in heisses Wasser gegossen, alkalisch gemacht und heiss filtriert. Auf dem Filter blieben 0,4 gr eines gelbgrünen unlöslichen Produktes zurück. Aus dem Filtrat krystallisierten nach dem Erkalten 0,1 gr des Indazol in weissen Nädelchen vom F. P. 186—187° aus. Es wurde filtriert, angesäuert und das Xylenol mit Wasserdampf destilliert. Aus dem klaren Destillat krystallisierte das Xylenol in Mengen von 1 gr. in schönen, weissen Nadeln aus. Ausbeute an Xylenol = 50 %.

2. Versuch. Ein zweiter Versuch unter denselben Bedingungen ausgeführt, lieferte 0,2 gr Indazol = 9—10 % des Bromxylidins.

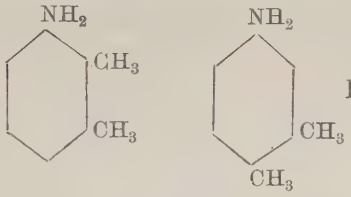
Das *m-Brom-m-Xylenol* vom F. P. 68°



krystallisiert aus Aether oder Alkohol in schönen, weissen Nadeln. Dank seiner freien o-Stellung kuppelt es sehr schön mit Diazokörpern.

Monobromorthoxylidine.

Als Ausgangsprodukt zur Gewinnung der bromierten o-Xylidine stand uns ein Gemisch der beiden Isomeren, des vic. und des asymetrischen, zur Verfügung, aus dem der grösste Teil der asymetrischen Base ausgefroren war.



F. P. 51°

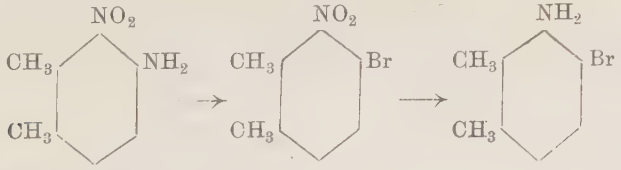
Die Trennung wurde nach Thesmar[1]) in folgender Weise bewerkstelligt.

600 gr des Gemisches wurden in eine zum Sieden erhitzte Lösung von 252 gr conc. Schwefelsäure in 6 l Wasser eingetragen. Beim Erkalten krystallisiert das Sulfat des vic. o-Xylidin aus, das bei einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser vollständig rein ist. Die Mutterlaugen werden mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht und mit Aether extrahiert. Das erhaltene Xylidingemisch kann auf dieselbe Weise einer zweiten Trennung unterworfen werden.

Zur Gewinnung der freien Base behandelt man das Sulfat mit Natronlauge, extrahiert das gebildete Oel mit Aether, und destilliert das Xylidin nach dem Verdunsten des Aethers.

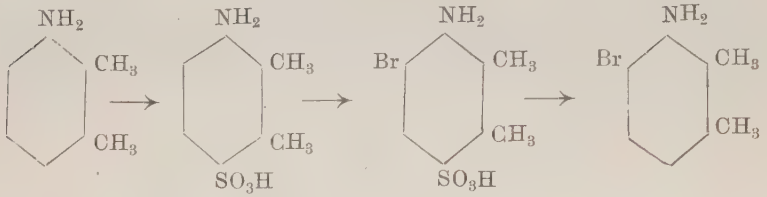
o-Brom-o-Xylidin.

Dieser Körper wurde zuerst von Webank[2]) aus dem betreffenden Nitroxylidin nach folgendem Schema erhalten:



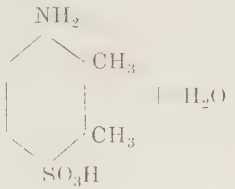
[1]) Dissertation 21—22.
[2]) Dissertation S. 28.

Wir haben nun dieses Bromxylidin ausgehend von dem o-Xylidinsulfat in folgender Weise bekommen:



20 gr Xylidinsulfat wurden fein zerrieben und 6,5 gr conc. Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich unter Wärmeentwickelung die ganze Masse zu einem braunen Kuchen zusammenballt, der im Vacuum bei 20 mm 4—5 Stunden auf 150—160° erhitzt wurde. Das bei der Reaktion sich bildende Wasser destilliert weg und der ganze Brei wird fest. Zur Reinigung der gebildeten Sulfosäure wird dieselbe in Natronlauge gelöst, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei die freie Sulfosäure in Form eines weissen Krystallbreis ausfällt. Einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert ist sie vollständig rein.

Die o-Xylidinsulfosäure krystallisiert aus Wasser in langen, weissen Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Bei 110° giebt sie ihr Krystallwasser ab.



Analysen:

0,2760 gr Substanz lieferten bei 17° und 735 mm 15,8 cm³ Stickstoff.

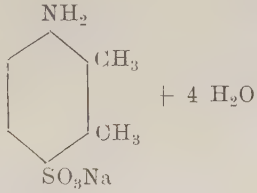
0,3833 gr Substanz gaben 0,4034 gr $BaSO_4$.

Ber.: % N	6,39	Gef.:	6,42
„ % S	14,61	„	14,45

1,0924 gr Substanz lieferten beim Erhitzen auf 110—120° 0,091 gr Wasser.

Ber.: % H_2O 8,22 Gef.: 8,33

Löst man die Sulfosäure in der Wärme in Natriumhydroxyd, so krystallisiert das Natriumsalz beim Erkalten in Form von weissen, schimmernden Blättchen mit 4 Mol. Krystallwasser aus.



In Wasser ist es sehr leicht löslich, viel weniger löslich in alkalischem Wasser.

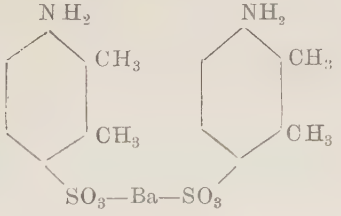
Analysen:

0,1988 gr des bei 110° getrockneten Natriumsalzes lieferten bei 18° und 744 mm 11 cm^3 Stickstoff.

1,0301 gr Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0,2489 gr Wasser.

Ber.: % N 6,27 Gef.: 6,25
„ % H_2O 24,40 „ 24,16

Das Bariumsalz wurde erhalten, indem die Sulfosäure 1—2 Stunden mit aufgeschlemmten Bariumcarbonat erhitzt wurde. Man filtriert von dem überschüssigen Carbonat ab, dampft das Filtrat etwas ein, wobei beim Erkalten das Bariumsalz in schönen 3—4 cm langen prismatischen Nadeln mit 7 Mol. Krystallwasser ausfällt.



Über Schwefelsäure verwittert das Salz, indem es einen Teil seines Krystallwassers abgiebt.

Analysen:

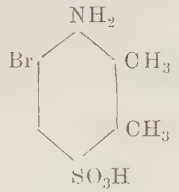
0,2230 gr Substanz gaben 0,779 gr $BaSO_4$.

1,1631 gr Substanz erlitten beim Trocknen auf 110° einen Wasserverlust von 0,2171 gr.

Ber.: % Ba 20,66 Gef.: 20,53
„ % H_2O 19 „ 18,66

Zum Bromieren werden 10 gr der Sulfosäure in einer Lösung von 3 gr Natriumhydroxyd in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 7,2 gr Brom in 4 gr Natriumhydroxyd gemischt. Das Gemisch wird sofort in 20 ccm Salzsäure (17—18%), die mit Eisstücken gut gekühlt ist, gegossen. Es bildet sich eine rotbraune Lösung, aus der nach einiger Zeit ein rötlicher Krystallbrei ausfällt, der aus heissem Wasser krystallisiert wird.

Die o-Brom-o-Xylidinsulfosäure bildet aus heissem Wasser krystallisiert schöne, würfelförmige Aggregate.



Auf 265° erhitzt bleibt sie unverändert.

Analysen:

0,2987 gr Substanz lieferten bei 23° und 748 mm 13,2 cm^3 Stickstoff.

0,3902 gr Substanz gaben 0,2590 gr Bromsilber.

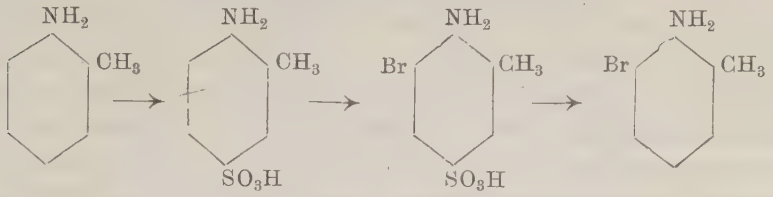
Ber.: % Br 28,57 Gef.: 28,24
„ % N 5 % „ 4,90 %

Die Abspaltung der Sulfogruppe ist uns im offenen Gefässe mit ziemlich conc. Schwefelsäure nicht gelungen, sie gelingt jedoch ziemlich leicht mit verdünnter Salzsäure im Druckrohr.

12 gr der o-Brom-o-Xylidinsulfosäure wurden mit 50 cm^3 18 % Salzsäure im Druckrohr auf 160—170° erhitzt. Dabei ist ein grosser Teil der Substanz verkohlt.

Bei einem zweiten Versuche, bei welchem 4—5 Stunden lang auf 130—140° erhitzt wurde, ging die Abspaltung ziemlich glatt. Zur Gewinnung des Bromxylidins wurde der Röhreninhalt alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf destilliert.

Das entsprechende Toluidinderivat, das ich in Bezug auf Indazolbildung untersucht habe, wurde von Herrn C. Rebert auf analoge Weise dargestellt.



107 gr o-Toluidin wurden im Oelbade auf 220° erhitzt, bis die anfangs flüssige Masse fest geworden ist, und die erhaltene Sulfosäure aus Wasser umkrystallisiert.

Die Bromsulfosäure wurde zuerst von Nevile und Winther[1]) durch bromieren der Sulfosäure in wässeriger Lösung erhalten.

Da jedoch die Sulfosäure in Wasser ziemlich schwer löslich ist, eignet sich das Verfahren zur Gewinnung grösserer Mengen nicht.

Folgende Methode, die zur Bromierung der o-Xylidinsulfosäure verwendet wurde, führte besser zum Ziel.

100 gr Toluidinsulfosäure wurden in 500 gr Wasser und 21,4 gr Natronhydrat gelöst; anderseits wurde eine Lösung von 85,5 gr Brom in 42,8 Natriumhydroxyd und 500 gr Wasser bereitet. Die beiden Lösungen wurden kalt gemischt und möglichst schnell in eine Mischung von 162 gr conc. Salzsäure und 400 gr Eis gegossen. Nach einiger Zeit fällt die bromierte Sulfosäure als hellbraunes, krystallinisches Pulver aus. Je länger man die alkalischen Lösungen der Toluidinsulfosäure und des Broms mit einander stehen lässt, um so unreiner wird das erhaltene Produkt.

[1]) Ber. XIII. 1942.

Durch Erhitzen der Bromtoluidinsulfosäure im Druckrohr mit Salzsäure auf 160° und Destillieren des alkalisch gemachten Röhreninhaltes wurde das 1.2.6. Bromtoluidin erhalten. Dasselbe schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 56—57°.

Verhalten des o-Brom-o-Toluidins.

a) In verdünnt schwefelsaurer Lösung.

1. Versuch. 0,9 gr der Base wurden in 10 gr Schwefelsäure und 30 cm³ Wasser gelöst und mit 2,5 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert. Zu der Diazolösung wurden noch 50 cm³ Wasser gesetzt und unter Auffangen des Stickstoffs verkocht. Die klare Lösung trübt sich zuerst und scheidet nach einiger Zeit einige Oeltröpfchen ab.

Der entwickelte Stickstoff betrug bei 23° und 752 mm 116 cm³, also auf Phenol berechnet 95,6 %.

2. Versuch. 0,9 gr Substanz wurden in derselben Weise behandelt und lieferten bei 22° und 748 mm 118 cm³ Stickstoff, auf Phenol berechnet 97,7 %.

Die Produkte beider Versuche wurden mit Wasserdampf destilliert, wobei das Bromxylenol als Oel überging, dessen Mengen jedoch zur genaueren Untersuchung zu gering waren. Im Kolben blieben Spuren einer braunen Schmiere zurück.

b) Untersuchung in Eisessig.

2 gr des Bromtoluidins wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst und mit 5.4 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert, wobei eine schwach hellgelbgefärbte Diazolösung erhalten wurde. Beim Eintropfen in 100 cm³ zum Sieden erhitzten Eisessigs färbt sich dieselbe dunckler.

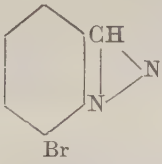
Der grösste Teil des Eisessigs wurde abdestilliert, der Rest in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und heiss filtriert.

Auf dem Filter blieben 0,2 gr eines braunen Produktes zurück. Aus dem Filtrat krystallisierten beim Erkalten 0.5 gr Indazol in weissen Nädelchen aus. Dasselbe wurde filtriert und nach dem Ansäuern das gebildete Xylenol mit Wasserdampf abgetrieben.

Aus dem Kolbenrückstand wurden mit Ateher noch 0,1 gr Indazol extrahiert. Im ganzen cirka 30 % Indazol.

Ein zweiter Versuch mit 4 gr Base gab ungefähr dieselben Ausbeuten.

B-6-Bromindazol.



F. P. 125—126°

Aus heissem Wasser umkrystallisiert erhält man weisse Nädelchen vom F. P. 125—126°. Das Indazol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. In verd. Salzsäure ist es in der Wärme leicht löslich, beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz aus.

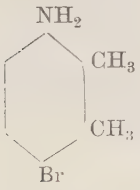
Analysen:

0,1098 gr Substanz lieferten bei 21° und 746 mm 14 cm^3 Stickstoff.

0,2502 gr Substanz gaben 0,2383 gr Brom.

Ber.:	% N	14,21	Gef.: 14,24
„	% Br.	40,60	„ 40,52

p-Brom-o-Xylidin.



F. P. 34—35°

Das p-Brom-o-Xylidin wurde erhalten nach Webank[1]) durch Bromieren des Aceto-o-Xylidin und Verseifen des bromierten Acetylderivates.

[1]) Dissertation S. 33.

20 gr des Aceto-o-Xylidin wurden in Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge Brom in Eisessig unter Kühlung bromiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und aus Alkohol krystallisiert.

Das bei 155—156° schmelzende Aceto-p-Brom-o-Xylidin wurde zum Entacetylieren mit Salzsäure gekocht. Nach kurzem Erhitzen ist alles gelöst, und bald darauf scheidet sich das salzsaure Salz der Base ab. Es wird alkalisch gemacht, mit Aether extrahiert und nach dem Verdunsten des Aethers das Bromxylidin im Vacuum destilliert. S. P. bei 15 mm 154—155°.

Stellt man das Destillat in Eis, so erstarrt es und schmilzt dann bei 34—35°.

Verhalten des diazotierten p-Brom-o-Xylidin.

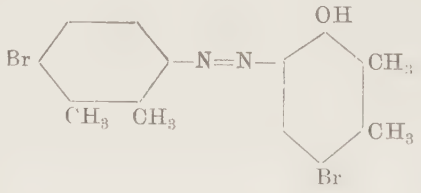
a) In saurer Lösung.

1 gr der Base wurde in 60 gr Wasser und 15 gr Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat als Brei ab, der mit der theoretischen Menge Nitrit nicht diazotiert war.

Auch bei einem zweiten Versuch ist es nicht gelungen, den Sulfatbrei mit 2,5 cm^3 $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung zu diazotieren, weshalb die Ausbeuten durch Wägen der getrennten Produkte bestimmt wurden.

Die Produkte beider Versuche wurden mit Wasserdampf destilliert, wobei das Xylenol überging 0,8 gr.

Im Kolben bleibt ein braunes Produkt zurück, das aus Aceton in schönen, rotbraunen schimmernden Blättchen krystallisiert und sehr wahrscheinlich der Azoxykörper ist. Indazol hat sich nicht gebildet.



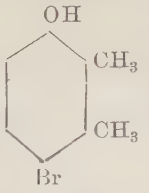
b) Untersuchung in Eisessig.

1. Versuch. 2 gr. des p-Brom-o-Xylidin wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst, mit 5 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert, und die klare Diazolösung wurde in 100 cm³ zum Sieden erhitzten Eisessig fliessen gelassen.

Es wurde $^2/_3$ des Eisessigs abdestilliert und der Rest in heisses Wasser gegossen, wobei ein bräunliches Produkt ausfiel. Die Lösung wurde alkalisch gemacht, einige Minuten aufgekocht und dann von dem braunen unlöslichen Körper filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten 0,1 gr. weisser Kryställchen des Indazols ab. Dieselben wurden filtriert und das Filtrat angesäuert, wobei beim Erkalten lange, weisse Nadeln des Xylenols vom F. P. 90° in Mengen von 1,4 gr = 70 % ausfallen.

2. Versuch. Ein zweiter Versuch mit 4 gr der Base gab 0,3 gr Indazol vom F. P. 200° und fast 3 gr Xylenol. Ausbeute an Indazol = 7 %.

Das *p-Brom-o-Xylenol* vom F. P. 93°



F. P. 93°

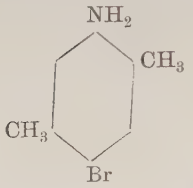
krystallisiert aus heissem Wasser in weissen, silberglänzenden Nädelchen. In organischen Lösungsmitteln ist es sehr leicht löslich. Dank seiner freien o-Stellung kuppelt es sehr schön mit Diazokörpern.

Brombestimmung.

0,3970 gr Substanz lieferten 0,3700 gr Bromsilber.

Ber. % Br. 39,80 Gef. 39,64

p-Brom-p-Xylidin.



F. P. 98°

Dieser Körper wurde nach Braun[1]) durch Bromieren des Acetylderivates und nachheriges Verseifen desselben mit alkolischem Kali erhalten.

Verhalten des Monobrom-Diazo-p-Xylols.

a) In verdünnt schwefelsaurer Lösung.

Die Untersuchung in verdünnt schwefelsaurer Lösung wurde zuerst von Epstein[2]) ausgeführt und ergab als Resultat 100 % Xylenol. Später hat Braun[3]) das Verhalten der Base in essigsaurer und neutraler Lösung unternommen, aber auf diese Weise auch kein Indazol, sondern nur Xylenol erhalten.

Ich habe die Versuche von Epstein in schwefelsaurer Lösung unter Auffangen des Stickstoffs wiederholt und bin zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Versuch. 1 gr der Base wurde in 20 gr Wasser und 15 gr Schwefelsäure gelöst, abgekühlt, wobei das Sulfat fein verteilt ausfiel und mit 2,5 cm^3 $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösungdiazotiert. Zu der klaren Diazolösung wurden noch 100 cm^3 Wasser gegeben und langsam verkocht. Die Lösung trübte sich allmählich unter abscheiden einiger Oeltropfen.

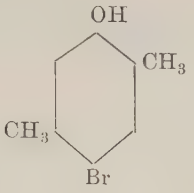
Der ausgeschiedene Stickstoff betrug bei 20° und 743 mm 122 cm^3 = 97 % der Base.

2. Versuch. 1 gr der Base unter denselben Bedingungen verkocht lieferte bei 20° und 740 mm 124 cm^3 Stickstoff = 98 %

[1]) Dissertation S. 33.
[2]) Dissertation S. 25.
[3]) Dissertation S. 60.

des Bromxylidins. Die Produkte beider Versuche wurden vereinigt und mit Wasserdampf das Xylenol abgetrieben. Im Kolben blieben Spuren eines braunen Produktes zurück. Indazol hatte sich keines gebildet.

Das *p-Brom-p-Xylenol* bildet aus Alkohol krystallisiert



F. P. 87°

schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 87°.

b) Versuche in Eisessig.

1. Versuch. 2 gr des p-Brom-p-Xylidins wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst, wie gewöhnlich diazotiert und die Diazolösung in den siedenden Eisessig tropfen gelassen.

Der Eisessig wurde zum grössten Teil abdestilliert, der Rest in Wasser gegossen und das Xylenol mit Wasserdampf destilliert.

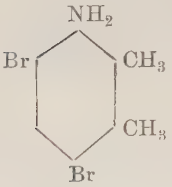
Das Destillat wurde mit Aether extrahiert, wobei nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers 1,6 gr = 80 % p-Brom-p-Xylenol zurückblieben.

Der Kolbenrückstand wurde von den Spuren braunen Körpers, die sich gebildet hatten, filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte 0,1 gr Indazol aus.

2. Versuch. 5 gr der Base wurden in 200 cm³ Eisessig gelöst, mit 12,5 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert und in 150 cm³ heissen Eisessig gegossen. Erhalten wurden 0,3 gr Indazol vom F. P. 173°. Ausbeute = 6 % (abger.). Im Kolben blieb 0,1 gr unlöslicher Azokörper zurück und beim Destillieren mit Wasserdampf wurden 4 gr Xylenol erhalten.

Dibromxylidine.

Dibrom-o-Xylidin.



F. P. 59—60°

Das Dibrom-o-Xylidin wurde zuerst von Webank[1]) durch Bromieren des o-Xylidinchlorhydrat in wässeriger und in Eisessiglösung erhalten. Man kann es auch sehr schön bekommen, wenn man die Base in Eisessig löst und die theoretische Menge Brom in Eisessig gelöst tropfenweise zufliessen lässt.

10 gr der Base werden in 100 cm³ Eisessig gelöst und eine Lösung von 26 gr Brom in 40 gr Eisessig unter starkem Rühren langsam zufliessen gelassen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der immer zunimmt; ist ungefähr die Hälfte des Broms zugeflossen, so beginnt die Bromwasserstoffentwickelung. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, mit Ammoniak neutralisiert und filtriert. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man schöne weisse Nadeln, die bei 59—60° schmelzen.

Verhalten des diazotierten Dibrom-o-Xylidin.

a) In schwefelsaurer Lösung.

1. Versuch. 2 gr der Base wurden in 40 gr Wasser und 32 gr Schwefelsäure in der Wärme gelöst und der beim Erkalten ausgeschiedene Sulfatbrei mit 3,4 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert. Zur Diazolösung wurden 50 cm³ Wasser gesetzt und langsam

[1]) Dissertation S. 25

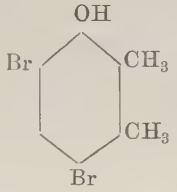
verkocht, wobei der entwickelte Stickstoff aufgefangen wurde. Die Lösung färbt sich beim Kochen langsam gelb und scheidet nach einiger Zeit braune Oeltropfen aus, die beim Erkalten fest werden.

Der entwickelte Stickstoff misst bei 16° und 736 mm 155 cm^3 = 87 % der Base.

2. Versuch. Ein zweiter Versuch ergab unter denselben Bedingungen verkocht bei 20° und 744 mm 163 cm^3 entsprechend 91 % der Base.

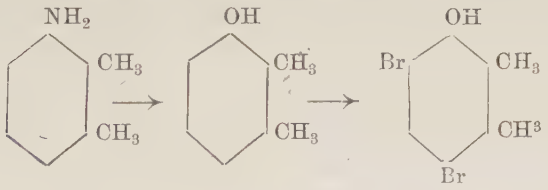
Die Reaktionsprodukte beider Versuche wurden vereinigt und das Dibrom-o-Xylenol mit Wasserdampf abgetrieben.

Dasselbe bildet aus Alkohol krystallisiert lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 73°.



F. P. 73°

Wir haben diesen Körper auch durch Bromieren des betr. Xylenol nach folgendem Schema erhalten:



F. P. 76°

20 gr o-Xylidin wurden in 25 gr Schwefelsäure und 100 cm^3 Wasser gelöst und unter schwacher Kühlung mit einer Lösung von 12 gr Nitrit in Wasser diazotiert. Die klare Diazolösung wurde am Rückflusskühler verkocht und das 1-2-3 Xylenol mit Wasserdampf destilliert, wobei es in Form eines weissen Krystallbreis überging.

Das bei 76° schmelzende o-Xylenol wurde in Eisessiglösung bromiert, und das durch Fällen mit Wasser erhaltene Dibrom-o-Xylenol aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Körper sind identisch und das Gemisch derselben zeigt einen Schmelzpunkt von 73°.

Brombestimmung.

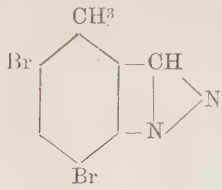
0,2644 gr Substanz gaben 0,353 gr Bromsilber.

Ber.: Br % = 57,14 Gef.: 56,81

b) In Eisessiglösung.

2 gr der Base wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst, mit 3,5 cm³ $\frac{2}{1}$ N Nitritlösung nach der gewöhnlichen Methode diazotiert und die Diazolösung in 100 cm³ zum Sieden erhitzten Eisessig tropfen gelassen. Der grösste Teil des Eisessigs wurde abdestilliert, der Rest in Wasser gegossen, wobei ein schönes, weisses Produkt vom F. P. 196° ausfiel. Der erhaltene Körper ist, wie uns die Analyse zeigte, fast reines Indazol, das sich in Mengen von nahezu 100 % gebildet hat.

Das *B-2-6-Brom-3-Methylindazol* bildet aus Alkohol krystalli-



F. P. 196—197°

siert schöne weisse Nädelchen, die bei 196—197° schmelzen. In kaltem Wasser ist es unlöslich und auch in heissem ist es ziemlich schwer löslich. Sehr leicht löslich ist es in Benzol, Aether und Aceton, dagegen unlöslich in Ligroin. Löst man es in Benzol und leitet Salzsäuregas ein, so fällt das salzsaure Salz aus.

Analysen:

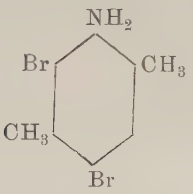
0,1315 gr Substanz lieferten bei 13° und 744 mm 11 cm³ Stickstoff.

0,2364 gr Substanz gaben 0,3058 gr Ag Br.

Ber.: % N 9,65 Gef.: 9,67

„ % Br 55,17 „ 55,03

Dibrom-p-Xylidin.



F. P. 65°

Die Untersuchung dieses Körpers in schwefelsaurer Lösung ist schon von Epstein[1]) ausgeführt worden. Braun[2]) hat dann später das Verhalten der Base in essigsaurer und neutraler Lösung untersucht.

Es bildet sich in allen drei Fällen als Hauptprodukt das bei 81° schmelzende Dribrom-p-Xylenol, das auch von Epstein durch Bromieren des p-Xylenol erhalten worden ist.

Versuche in Eisessig.

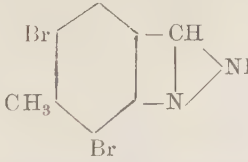
Es wurden 2 gr der Base in Eisessig gelöst und nach bekannter Weise mit 3,5 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert. Die Diazolösung war hellrot gefärbt, entfärbte sich jedoch beim Eintropfen in den siedenden Eisessig.

Der grösste Teil des Eisessigs wurde abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen, wobei das mit nahezu 100 % Ausbeute gebildete Dibromindazol ausfiel.

Dasselbe war etwas braun gefärbt, konnte jedoch leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol weiss erhalten werden.

Ein weiterer Versuch mit 10 gr des Dibromxylidins gab auch eine fast quantitative Ausbeute an Indazol.

Das *B-2-6-Brom-1-Methylindazol*



F. P. 213°

krystallisiert aus Benzol in feinen, weissen Nädelchen vom F. P.

[1]) Dissertation S. 27.
[2]) Dissertation S. 38.

213°. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich und auch in heissem Wasser schwer löslich. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform, dagegen fast unlöslich in Ligroin.

Analysen:

0,3211 gr Substanz lieferten bei 17° und 736 mm 27,6 cm^3 Stickstoff.

0,2598 gr Substanz gaben 0,3367 gr. Bromsilber.

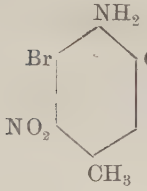
% N	Ber.: 9,65	Gef.: 9,65
% Br	„ 55,17	„ 55,15

0,2941 gr Substanz lieferten 0,356 gr CO_2 und 0,060 gr H_2O.

% C	Ber.: 33,10	Gef.: 33,01
% H	„ 2,06	„ 2,25

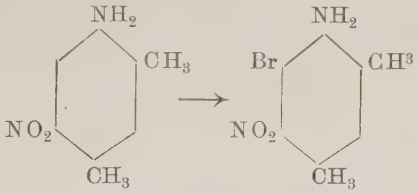
Nitrobrommetaxylidine.

o-Brom-m-Nitro-m-Xylidin.



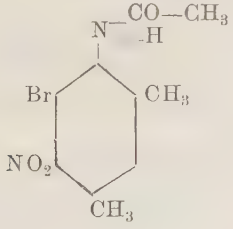
F. P. 66—67°

Diese Base wurde nach Braun[1]) durch Bromieren des m-Nitro-m-Xylidin vom Schmelzpunkt 123° erhalten.



15 gr des Nitroxylidins wurden in 150 gr Eisessig gelöst und unter gutem Rühren eine Lösung von 14,5 gr Brom in 75 gr Eisessig langsam zugegeben. Es scheidet sich bald ein hellgelber Niederschlag ab, der bis zum Ende zunimmt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, mit Ammoniak neutralisiert und filtriert. Durch Krystallisieren aus Alkohol bekommt man schöne prismatische Krystalle, die bei 66—67° schmelzen.

Das *Aceto-o-Brom-m-Nitro-m-Xylidin*



F. P. 212—213°

bildet aus Alkohol krystallisiert weisse Nädelchen vom F. P. 212—213°.

[1]) Dissertation S. 54.

Stickstoffbestimmung.

0,1994 gr Substanz lieferten bei 23° und 748 mm 17,9 cm³ Stickstoff.

Ber.: % N 9,75 Gef.: 9,95

Verhalten in verdünnt schwefelsaurer Lösung.

Es hat schon Braun[1]) das Verhalten der Base in schwefelsaurer, essigsaurer und neutraler Lösung untersucht, jedoch auf diese Weise kein reines Indazol erhalten. Ich habe die Versuche in saurer Lösung wiederholt und bin ungefähr zu demselben Resultate gekommen.

1. Versuch. 2 gr der Base wurden in 50 gr Wasser und 32 gr Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der weisse Sulfatbrei aus, der jedoch mit 4.1 cm³ $\frac{2}{1}$ N Nitritlösung leicht diazotiert werden konnte. Die Lösung wurde noch mit 100 cm³ Wasser versetzt und dann verkocht, wobei sie einen braunroten Niederschlag abscheidet, der sich beständig verstärkt.

Der ausgeschiedene Stickstoff betrug bei 17° und 740 mm 68 cm³ = ca. 33 % der Base.

2. Versuch. Ein zweiter Versuch unter ungefähr denselben Bedingungen gab bei 20° und 742 mm 61 cm³ = 30 % der Base.

Es hatte sich wie bei Braun in grosser Menge ein brauner Körper gebildet, der wahrscheinlich ein Azokörper ist. Das Indazol konnte nicht rein isoliert werden. Es wurde neben dem Xylenol in Mengen von 0,3 gr. erhalten.

Die von Braun angestellten Versuche in essigsaurer und neutraler Lösung waren in Bezug auf Indazolausbeute auch nicht viel günstiger; im besten Falle wurden 12 % des Indazols erhalten.

Versuche in Eisessiglösung.

1. Versuch. 2 gr des Bromnitroxylidin wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst, mit 4,1 cm³ $\frac{2}{1}$ N Nitritlösung diazotiert und die rotbraune Diazolösung in 100 cm³ siedenden Eisessig fliessen

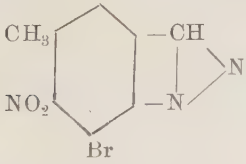
[1]) Dissertation S. 64.

gelassen. Es wurde noch ungefähr 15 Minuten gekocht, $^3/_4$ des Eisessigs abdestilliert und der Rest in 1 l heisses Wasser gegossen. Dabei fiel in ziemlichen Mengen ein braunes Produkt aus, das auch nach langem Kochen nicht in Lösung ging. Dasselbe wurde abfiltriert und wog nach dem Trocknen 1,5 gr. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten ein schöner Körper aus vom F. P. 245°, der aus Alkohol einige Male umkrystallisiert konstant bei 256° schmilzt und der Analyse nach das Bromnitroindazol ist. Es wurden 0,5 gr von dem Körper erhalten. Das Filtrat wurde mit Aether extrahiert, wobei nach dem Verdunsten des Aethers 0,1 gr Substanz vom F. P. 210°, wahrscheinlich ein Gemisch von Indazol und Phenol zurückblieb.

2. *Versuch.* Ein zweiter Versuch, ungefähr in derselben Weise ausgeführt, ergab 1 gr unlöslicher Körper und 0,9 gr Indazol (Rohprodukt) = 43 %.

3. *Versuch.* 2 gr der Base wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst, mit der theoretischen Menge Nitrit diazotiert und die Diazolösung sich selbst überlassen. Nach 2—3 Tagen war sämtlicher Diazokörper zersetzt; es wurde der grösste Teil des Eisessigs abdestilliert, und der Rest wie im ersten Versuche angegeben weiter behandelt. Es hatte sich auf diese Weise 0,9 gr des Azokörpers und 0,6 gr Indazol gebildet.

B-1-Nitro-6-Brom-2-Methylindazol.



F. P. 255—256°

Das Bromnitromethylindazol krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Benzol in haarfeinen Nädelchen vom F. P. 255—256°. In Wasser ist es sowohl in der Kälte als auch in der Hitze, wie die nitrierten Indazole im Allgemeinen, sehr schwer löslich. Es

ist sehr leicht löslich in Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. In Alkali löst es sich mit rötlichbrauner Farbe und fällt aus der alkalischen Lösung schon mit Kohlensäure aus.

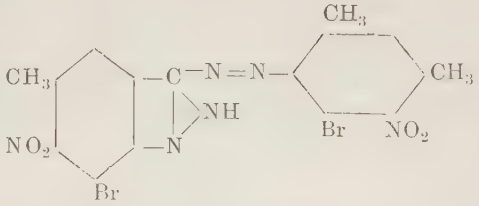
Analysen:

0,115 gr Substanz lieferten bei 16° und 750 mm 15,8 cm³ Stickstoff.

0,2039 gr Substanz gaben 0,149 gr Bromsilber.

Ber.:	% N	16,41	Gef.: 16,67
„	% Br	31,25	„ 31,09

Die Bildung brauner Nebenprodukte bei der Indazolierung bromierten Basen hat in den meisten Fällen stattgefunden. Es bildeten sich jedoch meist sehr schmierige Produkte, deren Reinigung sehr umständlich gewesen wäre. Im Falle dieses Nitrobromxylidins war der gebildete braune Körper ziemlich leicht zu reinigen. Er liess sich aus Benzol krystallisieren und bildet so gelbe Nädelchen. Die Analysen stimmen auf ein Azoindazol, dem wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt:



Bamberger[1]) hat analoge Körper sehr genau untersucht und daraus durch Reduktion mit Schwefelammon Jz-3-Amidoindazole erhalten.

Analysen:

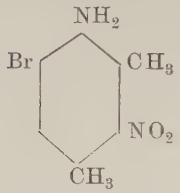
0,0885 gr Substanz lieferten bei 25° und 744 mm 13,4 cm³ Stickstoff.

0,2243 gr Substanz gaben 0,1632 gr Bromsilber.

Ber.:	% N	16,41	Gef.: 16,51
„	% Br	31,25	„ 30,96

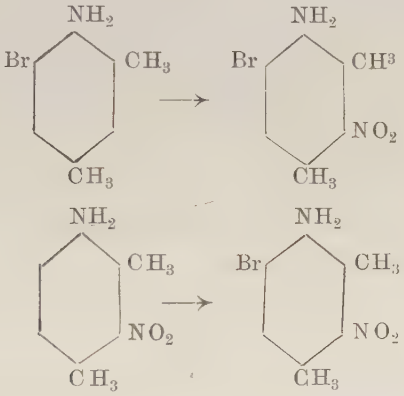
[1]) Ann. 305 (1899) 289.

o-Brom-m-Nitro-m-Xylidin.



F. P. 67°

Dieser Körper wurde sowohl durch Nitrieren des o-Brom--m-Xylidin vom F. P. 48° als auch durch Bromieren des vic. m-Nitro-m-Xylidin vom F. P. 81—82° erhalten. Dadurch ist seine Konstitution auch sicher bewiesen, was wir aus folgendem Schema ersehen :



Durch Nitrieren des o-Brom-m-Xylidin konnte voraussichtlich die Nitrogruppe sowohl zwischen die beiden Methylgruppen als auch in die freie o-Stellung zum Bromatome gehen. Wäre letzteres der Fall gewesen, so müsste das Produkt mit demjenigen identisch sein, das durch Bromieren des m-Nitro-m-Xylidin F. P. 123° entsteht.

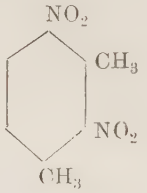
Es stimmen zwar die Schmelzpunkte überein, aber beim Mischen der beiden Produkte sinkt der Schmelzpunkt um ungefähr 10°. Wir haben also die Nitrogruppe zwischen den beiden Methylgruppen.

Das Bromxylidin wurde nach der gewöhnlichen Weise nitriert. Es wurde in conc. Schwefelsäure gelöst und eine Lösung der theoretischen Menge Salpetersäure in Schwefelsäure unter

Kühlen zufliessen gelassen. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, filtriert und aus verdünntem Alkohol krystallisiert.

Die Konstitution ist weiter bewiesen worden durch Bromieren des m-Nitro-m-Xylidin, das die Nitrogruppe zwischen den beiden Methylgruppen hat.

Als Ausgangsmaterial stand uns das 2-Nitro-1-3-Xylol zur Verfügnng. 30 gr dieses Körpers wurden nach Thesmar[1]) in 160 gr conc. Schwefelsäure gelöst und bei 15° mit einem Gemisch von 20 gr conc. Salpetersäure und 40 gr conc. Schwefelsäure nitriert. Die krystallinische Masse, die sich ausscheidet, wurde auf dem Wasserbade 15 Minuten erwärmt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Filtriert und aus Alkohol krystallisiert bekommt man das bei 83—84° schmelzende 1-3-Binitro-2-4-Xylol.

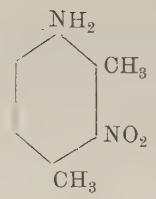


F. P. 83—84°

25 gr, dieses Körpers wurden in 150 cm³ Alkohol gelöst, mit Ammoniakgas gesättigt und Schwefelwasserstoff unter Druck bis zur Sättigung eingeleitet. Dann auf dem Wasserbade erwärmt und dasselbe wiederholt, bis die theoretische Menge Schwefel 14,5 gr niedergeschlagen war. In unserem Falle war die Reduktion bei viermaligem Einleiten eine vollständige. Nach beendeter Reaktion wurde das Ganze in ½ l verdünnte Salzsäure (1 : 4) eingetragen, zum Sieden erhitzt und vom Schwefel filtriert. Aus dem Filtrat wurde das 3-Nitro-4-Amido-1-3-Xylol mit Ammoniak gefällt. Aus Alkohol krystallisiert bildet es schöne, gelbe Nadeln, die bei 81—82° schmelzen.

---

[1]) Dissertation S. 49.



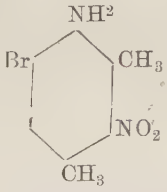
F. P. 81—82°

10 gr dieses Körpers wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst und 9,5 gr Brom in 50 gr Eisessig langsam unter starkem Rühren zugegeben. Das Ganze wurde auf Eis gegossen, einige Zeit stehen gelassen, dass sich der Niederschlag zusammenballt, filtriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisiert in gelbbraunen Blättchen, die bei 67° schmelzen.

Das Produkt hat also denselben Schmelzpunkt wie das durch Nitrieren des o-Bromxylidin erhaltene, und auch beim Mischen der beiden Substanzen bleibt er konstant.

Da wir nun in einem Falle die Stellung des Bromatoms und im andern die der Nitrogruppe kennen, so ist die Konstitution mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Das *o-Brom-m-Nitro-m-Xylidin* vom F. P. 67°



F. P. 67°

bildet aus Alkohol krystallisiert gelbbraune, schimmernde Blättchen. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, dagegen in Säuren seiner schwachen Basizität wegen ziemlich schwer löslich.

Analysen:

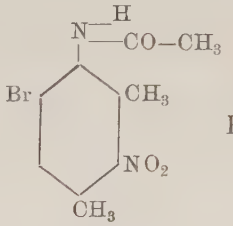
0,2702 gr Substanz lieferten bei 23° und 743 mm 28,2 cm³ Stickstoff.

0,2512 gr Substanz gaben 0,1944 gr Bromsilber.

Ber.: % N 11,43 Gef.: 11,49

„ % Br 32,65 „ 32,92

Zur Identifizierung des Körpers wurde noch das Acetylderivat dargestellt. Dasselbe wurde leicht erhalten durch Kochen der Eisessiglösung mit Acetanhydrid oder nach der Methode von Nietzki durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Acetylchlorid.



F. P. 212—213°

Das Acetobromnitro-m-Xylidin krystallisiert aus Alkohol in schönen, weissen Nädelchen vom F. P. 212—213°.

Stickstoffbestimmung:

0,116 gr lieferten bei 22,5° und 744 mm 10.4 cm³ Stickstoff.

Ber.: % N 9,75 Gef.: 9,91

Verhalten des m-Nitro-o-Brom-m-Xylidin.

a) In schwefelsaurer Lösung.

1. Versuch. 2 gr des Nitrobromxylidin wurden in 33 gr Schwefelsäure und 40 cm³ Wasser gelöst, abgekühlt und der ausgeschiedene Sulfatbrei mit 4,1 cm³ $\frac{2}{1}$ N Nitritlösung diazotiert. Es wurden noch 50 cm³ Wasser zugefügt und unter Auffangen des Stickstoffs 1½ Stunden verkocht. Die Lösung färbt sich allmählich braun und scheidet nach einiger Zeit einen braunroten Körper ab.

Der entwickelte Stickstoff betrug bei 17° und 743 mm 73,9 cm³ entsprechend 36 % der Base.

2. Versuch. Ein zweiter Versuch gab unter denselben Bedingungen verkocht bei 20° und 745 mm 78 cm³ = 38 % der Base.

Die Produkte beider Versuche wurden alkalisch gemacht und filtriert, wobei ein brauner Rückstand erhalten wurde, welcher 3 gr wiegt. Das braune Filtrat gab beim Ansäuern einen gelbbraunen Niederschlag, der 0,8 gr wiegt. Nehmen wir die Hälfte als Indazol an, so haben wir 0,4 gr = 9 % Indazol.

Der braune beim Filtrieren zurückgebliebene Körper ist wahrscheinlich ein Azoindazol, das aber wegen seiner schweren Reinigung nicht genauer untersucht worden ist.

b) In Eisessiglösung.

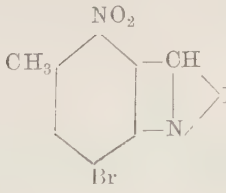
1. Versuch. 2 gr der bei 67° schmelzenden Base wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst und mit 4,1 cm³ $\frac{2}{1}$ N Nitritlösung in bekannter Weise diazotiert, wobei eine rotbraune Diazolösung erhalten wurde. Dieselbe wurde in 100 cm³ zum Sieden erhitzten Eisessig fliessen gelassen. Es wurde noch einige Zeit gekocht, die grösste Menge des Eisessigs abdestilliert und der Rest in ungefähr ein Liter heisses Wasser gegossen. Von dem braunen unlöslichen Produkt, das sehr wahrscheinlich das Azoindazol ist und zwischen 150—155° schmilzt, wurde abfiltriert. Gew. des Rückstandes 0,6 gr. Aus dem Filtrat krystallisierten beim Erkalten 0,9 gr des Indazols vom F. P. 195—197° aus. Es wurde von demselben filtriert und die klare Lösung mit Aether extrahiert. Beim Verdunsten des Aethers wurde noch 0,1 gr eines Körpers, ein Gemisch von Indazol und Xylenol, erhalten.

2. Versuch. Ein zweiter Versuch unter denselben Bedingungen gab auch 0,9 gr Indazol = 43 % der Base.

3. Versuch. 2 gr des o-Brom-m-Nitro-m-Xylidin wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst, mit 4,1 cm³ $\frac{2}{1}$ N Nitritlösung diazotiert und sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen war sämtliche Diazolösung zersetzt. Es wurde $^3/_4$ des Eisessigs abdestilliert und die Reaktionsprodukte wie im Versuch I. getrennt.

Es bildet sich unter diesen Umständen 0,8 gr unlöslicher Körper und 0,7 gr Indazol.

B-3-Nitro-6-Brom-2-Methylindazol.



F. P. 207°

Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen vom F. P. 207°. In Wasser, sowohl in der Kälte als auch in der Wärme schwer löslich. Leicht löslich in Benzol und den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Ligroin; in Alkali löslich mit rötlicher Farbe.

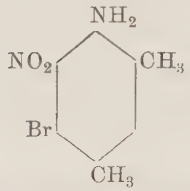
Analysen:

0,1474 gr Substanz lieferten bei 17° und 751 mm 21,2 cm³ Stickstoff.

0,207 gr Substanz gaben 87 gr Silber.

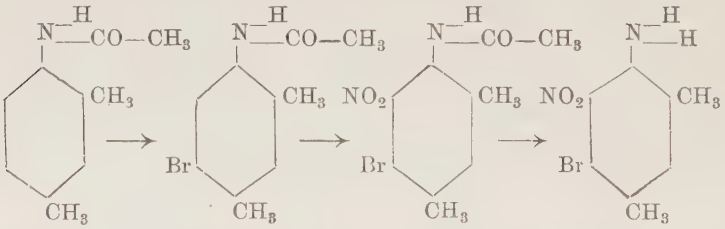
Ber.: % N = 16,41 Gef.: 16,49
„ % Br = 31,25 „ 31,13

o-Nitro-m-Brom-m-Xylidin.



F. P. 103°

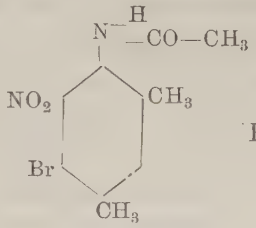
Diese Base wurde nach folgendem Schema sehr schön erhalten:



Der erste Teil der Reaktionen bis zur Bromierung des Aceto-m-Brom-m Xylidin ist schon weiter vorn beschrieben worden. Die Nitrierung des Acetylbromderivates geht sehr glatt mit 86 %iger Salpetersäure.

5 gr wurden fein zerrieben und in 1,8 gr 86 %iger Salpetersäure unter gutem Schütteln eingetragen. Es löst sich der Körper

in der Salpetersäure unter Erwärmung, und das Acetonitrobrom-xylidin scheidet sich beim Erkalten aus. Beim Nitrieren grösserer Mengen wurden am besten 3—4 Mol. Salpetersäure angewandt. Es wurde auf Wasser gegossen und aus Essigsäure krystallisiert.



F. P. 207°

Das Aceto-m-Brom-o-Nitro-m-Xylidin bildet aus Essigsäure krystallisiert schöne weisse Nadeln vom F. P. 207°.

In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

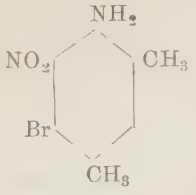
Stickstoffbestimmung:

0,2332 gr Substanz lieferten bei 17° und 736 mm 20,5 cm^3 Stickstoff.

Ber.: % N 9,75 Gef.: 9,87

Die Entacetylierung war mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Der Körper wird mit Salzsäure und wässerigem Kali selbst bei längerem Erhitzen zum Sieden nur unvollständig verseift. Die vollständige Verseifung gelingt aber mit alkoholischem Kali. Man kocht das Acetylderivat 10—12 Stunden auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali, giesst nachher auf Eis, filtriert von der ausgeschiedenen Base und krystallisiert dieselbe aus Alkohol um.

Das *1-Amido-5-Brom-6-Nitro-2-4-Xylol*



F. P. 103°

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen gelbbraun-schimmernden Blättchen vom F. P. 103°. Mit Wasserdampf ist

es schwer flüchtig. In ziemlich konzentrierten Säuren löst es sich in der Wärme, beim Erkalten krystallisieren die Salze in farblosen Nadeln aus.

Analysen:

0,1244 gr Substanz lieferten bei 16° und 741 mm 12,6 cm³ Stickstoff.

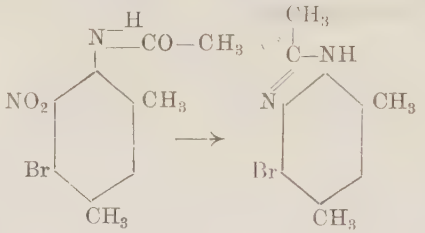
0,2653 gr Substanz gaben 0,2016 gr Bromsilber.

Ber.: % N 11,43 Gef.: 11,51

„ % Br 32,65 „ 32,33

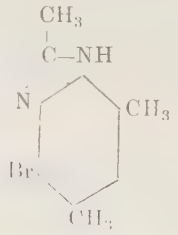
Die Konstitution dieses Bromnitroxylidins wurde in einem Falle ausgehend von dem Acetylderivat, im anderen Falle von der freien Base ausgehend bestimmt.

Beide geben durch Reduktion gut zu charakterisierende Körper. Reduzieren wir das Acetylderivat, so bekommen wir Dank der o-ständigen Nitrogruppe zur Amidogruppe eine Anhydrobase.



Hätten wir die Nitrogruppe in meta (einzig noch mögliche Stellung), so müssten wir durch Reduktion ein Aceto-m-Xylendiamin erhalten. Dieser Körper würde sich durch Lösen in Säure mit Nitrit leicht diazotieren lassen und dann mit Phenolen und Aminen kuppeln. Dies war mit dem erhaltenen Körper nicht der Fall.

Die *Anhydrobase* entsteht mit quantitativer Ausbeute, wenn



F. P. 240°

man das Acet-o-Nitro-m-Brom-m-Xylidin in Eisessig löst und die fast gesättigte Lösung mit der zur Ueberführung in die Amidoverbindung nötigen Menge Zinn zusammenbringt. (Auf 5 gr Acetylderivat 6,2 gr Zinn.) Die Einwirkung erfolgt sogleich und wird durch Erhitzen auf 100° unterstützt. Aus der so gebildeten und durch Wasser verdünnten essigsauern Lösung der Base wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat wird mit Natriumhydroxyd ein Teil der Base in langen farblosen Nadeln gefällt, den Rest entzieht man der Lauge mit Aether.

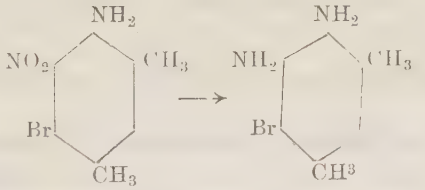
Die Anhydrobase krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen weissen Nadeln vom F. P. 240°. In Salzsäure ist sie leicht löslich, nach kurzem Stehen krystallisiert das salzsaure Salz in Form von weissen Nädelchen aus der Lösung aus. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol in der Wärme. In Ligroin fast unlöslich.

Stickstoffbestimmung:

0,1098 gr Substanz lieferten bei 19° und 738 mm 11,6 cm^3 Stickstoff.

Ber.: % N 11,71 Gef.: 11,78

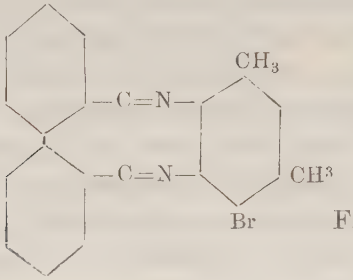
Durch Reduktion der Base erhalten wir ein o-Diamin, die bekanntlich mit Phenanthrenchinon die gut zu charakterisierenden Azine geben.



1 gr des Nitrokörpers wurde in Alkohol gelöst, 1 cm^3 Na OH zugegeben, langsam erwärmt und mit Zink reduziert, bis die Lösung farblos war. Es wurde von dem überschüssigen Zink filtriert. Das alkalische Filtrat färbte sich jedoch sofort rot. Deshalb wurde in Gegenwart von etwas Zink der grösste Teil des Alkohols abdestilliert, der Rest in Wasser gegossen und mit

Aether extrahiert. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das o-Diamin als weisse Krystallmasse zurück.

0,6 gr des Körpers wurden ohne weitere Reinigung mit 0,6 gr Phenanthrenchinon in alkoholischer Lösung in Gegenwart eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure kondensiert. Es scheidet sich das *Azin* in kleinen hellgelben Nädelchen ab.



F. P. 254—255°

Aus Benzol krystallisiert es in gelben prismatischen Nadeln vom F. P. 254—255°. In den anderen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit kirschroter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus.

Stickstoffbestimmung:

0,2474 gr Substanz lieferten bei 20° und 744 mm 16 cm³ Stickstoff.

Ber.: % N 7,20 Gef.: 7,24

Verhalten des diazotierten m-Brom-m-Nitro-m-Xylidin.

a) In verdünnt schwefelsaurer Lösung.

2 gr der Base werden in 40 gr Schwefelsäure und 40 gr Wasser gelöst und mit 4,1 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert. Zu der Diazolösung fügt man noch 50 cm³ Wasser und erwärmt langsam. Nach ungefähr einer Stunde ist der Versuch beendet und misst der ausgeschiedene Stickstoff bei 19° und 744 mm 59 cm³ = 29 % der Base.

Das Reaktionsprodukt wurde alkalisch gemacht und filtriert.

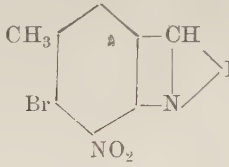
Der braune Rückstand, der erhalten wurde, wog 1,7 gr. Das braune Filtrat gab beim Ansäuern einen gelbbraunen Niederschlag, der 0,4 gr wog. Nehmen wir die Hälfte als Indazol an, so haben wir 9 % Indazol.

b) In Eisessiglösung.

2 gr des Körpers wurden in 100 cm³ Eisessig gelöst, die Lösung mit 4,1 cm³ $\frac{2}{1}$ N. Nitritlösung diazotiert und die Diazolösung in 100 cm³ siedenden Eisessig fliessen gelassen.

Der Eisessig wurde zum grössten Teil abdestilliert, der Rest in heisses Wasser gegossen und von dem unlöslichen braunen Azokörper filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert das Indazol in langen, feinen, hellgelben Nadeln aus. Von dem braunen Körper wurden 0,4 gr erhalten und 1 gr unreines Indazol = 49 % der Base.

B-2-Methyl-1-brom-6-Nitroindazol.



F. P. 197°

Bildet aus Essigsäure krystallisiert schöne hellgelbe Nädelchen vom F. P. 197°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Löst sich in Alkali mit orangeroter Farbe.

Stickstoffbestimmung:

0,2298 gr Substanz lieferten bei 18° und 737 mm 34 cm³ Stickstoff.

Ber.: % N 16,41 Gef.: 16,56